

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 31/16, 31/04, A23L 3/349, 3/3472, A61K 7/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/58540 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Dezember 1998 (30.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03788 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Juni 1998 (22.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 26 429.8 23. Juni 1997 (23.06.97) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: SCHÜR, Jörg, Peter [DE/DE]; Heideweg 51, D-41844 Wegberg (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: ADDITIVE FOR IMPROVING THE STORAGE LIFE OF AND/OR STABILISING MICROBIALY PERISHABLE PRODUCTS (54) Bezeichnung: ADDITIV ZUR HALTBARKEITSVERBESSERUNG UND/ODER STABILISIERUNG VON MIKROBIELL VERDERBLICHEN PRODUKTEN (57) Abstract The invention relates to a method for improving the storage life of and/or stabilising microbially perishable products by adding additives, and to a corresponding additive. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Additiv sowie dessen Verwendung zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten durch Zusatz von Additiven.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Additiv zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von
mikrobiell verderblichen Produkten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Additiv sowie
5 dessen Verwendung zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder
Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten durch Zusatz von
Additiven.

Industriell bearbeitete Nahrungs- und Futtermittel, Kosmetika,
10 Pharmazeutika und andere für mikrobielle Verderbnis anfällige Produkte
müssen eine gewisse, nicht zu kurze Zeit haltbar sein, um nach einem
Transport und Vertrieb über die üblichen Wege unverdorben den
Verbraucher zu erreichen. Der Verbraucher erwartet darüber hinaus, daß
das erworbene Produkt auch nach dem Kauf nicht sofort verdirbt,
15 sondern, je nach Produkt, einige Tage oder Wochen auf Vorrat gehalten
werden kann.

Unbehandelt würden die meisten Nahrungs- und Futtermittel innerhalb
weniger Tage verderben, da sich Pilze und/oder Bakterien ungehindert,
20 allenfalls durch Kühlung beeinträchtigt, auf einem für sie idealen
Nährboden vermehren könnten. Typische Beispiele sind der Verderb von
Brot durch Schimmelpilze, z.B. *Aspergillus niger*, von Fleischprodukten
(z.B. Wurst) durch Enterobakterien oder Lactobacillen, die Kontamination
von Geflügel durch Salmonellen und vieles andere mehr. Da Pilze
25 einschließlich Hefen bzw. deren Sporen, Grampositive und Gramnegative
Bakterien überall vorhanden sind, wo nicht durch besondere, kostspielige
und industriell aus ökonomischen Erwägungen nicht anwendbare
Maßnahmen ein steriles Umfeld geschaffen wird, müssen geeignete
Gegenmaßnahmen getroffen werden.

2

Herkömmlicherweise werden daher Nahrungs- und Futtermittel, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier und Zellstoffe und andere verderbliche Produkte mit Konservierungsmitteln haltbar gemacht, die laut der Codex Alimentarius Liste der Food and Agriculture Organisation
5 (FAO/WHO Food Standard Programme) in Division 3 Food Additives Preservatives 3.73 als „synthetische Konservierungsmittel“ aufgeführt und meist in Form von chemischen Monosubstanzen oder deren Kombinationen eingesetzt werden.

10 Aus dem Stand der Technik ist eine Vielzahl von Additiven zur Konservierung von verderblichen Produkten bekannt. Hierzu zählen z.B. Additive auf der Basis von Aromastoffen, Alkoholen, organischen Säuren, Aldehyden, phenolischen Stoffen und ätherischen Ölen. Solche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der US-Patentschrift
15 4.446.161, US 49 27 651, WO 94/ 14 414 der GB 172993 und der DE-OS 3138277 sowie in E. Lück (Chemische Lebensmittelkonservierung, Seite 1977, 1986 Springer-Verlag) beschrieben.

Die in der erwähnten Liste aufgeführten Konservierungsmittel sind
20 bakteriostatisch und/oder fungistatisch wirksam und verbessern die Haltbarkeit wesentlich. Sie werden jedoch von vielen Verbrauchern abgelehnt, da ihre Auswirkungen auf die Gesundheit des Verbrauchers nicht bekannt sind, bzw. schädliche Einflüsse, insbesondere bei
wiederholter Aufnahme über einen langen Zeitraum, nicht
25 ausgeschlossen werden können. Nachteilig ist auch, daß alle bisher bekannten Verfahren auf der Änderung des pH-Werts oder a_w -Werts beruhen.

3

Nachteilig bei diesen Konservierungsmitteln ist insbesondere, daß sie regelmäßig hohen Konzentrationen dem Nahrungsmittel zugegeben werden. Dadurch gelangen relativ große Mengen dieser Mittel beim Verzehr auch in den menschlichen Körper. Die Folge sind die heute
5 vielfach gehäuft auftretenden Reaktionen in Form allergischer Erkrankungen.

Eine Alternative zur Konservierung durch Zusatz von synthetischen Konservierungsmitteln ist die thermische Inaktivierung von Keimen, z.B.
10 durch Pasteurisieren. Unter Pasteurisieren versteht man eine thermische Behandlung von 30 bis 120 Minuten Einwirkzeit bei 70 bis 85 °C.

Die Pasteurisierung verbessert die Haltbarkeit derart behandelter Produkte erheblich, ist jedoch technisch aufwendig und verbraucht sehr
15 viel Energie. Die Lebensfähigkeit von Sporen wird darüber hinaus oft nicht oder nur sehr unvollständig beeinträchtigt. Eine Pasteurisierung ist außerdem für temperaturempfindliche Produkte nicht anwendbar oder führt zu einem nicht unerheblichen Qualitätsverlust, da spätestens durch das oftmals notwendige zweite Thermisieren (bis zu 85 °C) der
20 „Frischegrad“ des pasteurisierten Produktes nachläßt. Außerdem sind gerade wertvolle Bestandteile von Nahrungsmitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika, z.B. Vitamine, Aminosäuren und viele pharmazeutische Wirkstoffe, thermolabil, so daß sich eine thermische Behandlung unter den üblichen Pasteurisierungsbedingungen verbietet.

25 Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Haltbarkeit ist es, das von Verderbnis bedrohte Produkt unter Stickstoff oder CO₂ luftdicht zu verpacken oder in Vakuumverpackungen bereitzustellen, wie es z.B. bei

gemahlenem Kaffee gehandhabt wird. Diese Verfahren sind jedoch teuer und aufwendig und daher für viele Nahrungsmittel nicht anwendbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, ein Additiv zur
5 Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten durch Zusatz von Additiven zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

10 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Additiv ein Gemisch ist, das

- a) Polyphenol, und
- b) wenigstens einen GRAS-Aroma-Alkohol oder
- c) Benzylalkohol und
- d) wenigstens einen weiteren GRAS-Aroma-Alkohol

15 enthält,

wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten a) zu b) sowie c) zu d) zwischen 1:1 bis 1:10.000 und 10.000:1 bis 1:1, vorzugsweise zwischen 1:1 bis 1:1000 und 1000:1 bis 1:1 liegt. Besonders bevorzugt ist ein Mischungsverhältnis zwischen 1:1 bis 1:100 und 100:1 bis 1:1.

20

Im folgenden werden die erfindungsgemäß vorzugsweise einsetzbaren Stoffe im einzelnen näher beschrieben:

Als Polyphenol (Komponenten a)) kommen auch deren mögliche Derivate,
25 -salze, -säuren, -ester, -oxidasen, - frei und -verethert, -natürlich in Betracht. Beispiele für einsetzbare Verbindungen sind:

Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin, Ppyrogallol, Hexahydrobenzol, Usninsäure, Acylpolyphenole, Lignine, Anthocyanidine, Flavone, Catechine, Tannine, Gallussäurederivate, Carnosol,

5

Carnosolsäure, (2,5 - Dihydroxyphenyl) Carboxyl und (2,5 - Dihydroxyphenyl) Alkylen Carboxyl, -substitutionen, -derivate, -salze, -ester, -amide, Kaffesäure, -ester, -amide, Gallotannin, Gerbsäuren, Pyrogallol, Gallus-Gelbsäuren, Flavonoide: Flavon, Flavonol, Isoflavon, 5 Gossypetin, Myricetin, Robinetin, Apigenin, Morin, Taxi Folin, Eriodictyol, Naringin, Rutin, Hesperidin, Troxerutin, Chrysin, Tangeritin, Luteolin, Epigallocatechin-Gallat, Quercetin, Fisetin, Kaempferol, Galangin, Rotenoide, Aurone, Flavonole, -diole. Extrakte aus z. B. Camellia, Primula.

10

Die genannten Polyphenole werden erfindungsgemäß in Kombination mit GRAS-Aroma -Alkoholen eingesetzt. GRAS-Aroma Alkohole sind von der FDA Behörde zur Verwendung in Nahrungsmitteln als gewerbesicher anerkannt (G.R.A.S= Generally Recognized As Safe In Food). Hierdurch 15 unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Alkohole insbesondere von denjenigen, die in der US-4.446.161 eingesetzt werden.

15

Bei den erwähnten GRAS-Aroma -Alkoholen handelt es sich um solche Alkohole, die in FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Lists GRAS 3-15 Nr. 2001-3815 (Stand 1997) genannt sind. In dieser Liste sind natürliche 20 und naturidentische Aromastoffe aufgeführt, die von der amerikanischen Gesundheitsbehörde FDA zur Verwendung in Nahrungsmitteln zugelassen sind (FDA Regulation 21 CFR 172.515 für naturidentische Aromastoffe (Synthetic Flavoring Substances und Adjuvants) und FDA Regulation 21 CFR 182.20 für natürliche Aromastoffe (Natural Flavoring 25 Substances und Adjuvants).

25

Erfindungsgemäß kann die Komponente a) mit einem oder mehreren GRAS - Aroma-Alkoholen (Komponenten b)) verwendet werden. Bevorzugt wird erfindungsgemäß der Einsatz eines GRAS-Aroma-

6

Alkohols. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von zwei GRAS-Aroma-Alkoholen.

Im einzelnen können beispielsweise folgende GRAS-Aroma-Alkohole

5 (Komponente a), c), d)) zum Einsatz kommen:

Benzylalkohol, Acetoin (Acetylmethylcarbinol), Ethylalkohol (Ethanol), Propylalkohol (1-Propanol), iso-Propylalkohol (2-Propanol, Isopropanol), Propylenglykol, Glycerin, n-Butylalkohol (n-Propylcarbinol), iso-Butylalkohol (2-Methyl-1-propanol), Hexylalkohol (Hexanol), L-Menthol,
10 Octylalkohol (n-Octanol), Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-ol), α -Methylbenzylalkohol (1-Phenylethanol), Heptylalkohol (Heptanol), n-Amylalkohol (1-Pentanol), iso-Amylalkohol (3-Methyl-1-butanol), Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol, p-Anisalkohol), Citronellol, n-Decylalkohol (n-Decanol), Geraniol, β - γ -Hexenol (3-Hexenol),
15 Laurylalkohol (Dodecanol), Linalool, Nerolidol, Nonadienol (2,6-Nonadien-1-ol), Nonylalkohol (Nonanol-1), Rhodinol, Terpeneol, Borneol, Clineol (Eucalyptol), Anisol, Cuminylalkohol (Cuminol), 10-Undecen-1-ol, 1-Hexadecanol.

20 Zu den erfindungsgemäß besonders bevorzugten GRAS-Aroma-Alkoholen gehört Benzylalkohol. Eine demgemäß besonders bevorzugte Kombination enthält Polyphenol (Komponente a)) und Benzylalkohol (Komponente b)). Dieses Gemisch kann gegebenenfalls weitere GRAS-Aroma-Alkohole enthalten.

25

Erfindungsgemäß ist es aber auch möglich, daß anstelle des Polyphenols GRAS-Aroma-Alkohole (Komponente d)) vorliegen. D.h., es kann Benzylalkohol (Komponente c)) im Gemisch mit weiteren GRAS-Aroma-Alkoholen (Komponente d)) verwendet werden.

Das Mischungsverhältnis von Polyphenol (Komponente a)) bzw. Benzylalkohol (Komponente c)) zu den GRAS-Aroma-Alkoholen (Komponenten b) und d)) liegt vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:10.000 oder 10.000:1 und 1:1, besonders bevorzugt zwischen 1:1.000 und 1:1 oder 1:1 und 1:1.000, ganz besonders bevorzugt zwischen 1:1 bis 1:100 und 100:1 bis 1:1.

In den Komponenten a), b), c) und d) können jedoch zusätzlich verschiedene Alkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich dabei um einwertige oder mehrwertige Alkohole mit 2 bis 10 C-Atomen vorzugsweise 2 bis 7 C-Atomen.

Vorzugsweise werden solche Mengen an Polyphenol und Alkoholen eingesetzt, daß das Mischungsverhältnis von Alkohol zu Polyphenol zwischen 1:1 und 1:1.000 oder Polyphenol zu Alkoholen zwischen 1:1 und 1:1.000, insbesondere 1:1 bis 1:100 und 100:1 bis 1:1 beträgt.

Die wie folgt Beschriebenen Komponenten in dem erfindungsgemäßen Additiv sind Aromastoffe, die in der FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Liste als G.R.A.S (Generally Recognized As Safe In Food) 3-15 Nr. 2001-3815 (Stand 1997) anerkannt sind.

Weiterhin sind in dem erfindungsgemäßen Additiv als Komponente e) Säuren und/oder deren physiologisch verträgliche Salze einsetzbar. Vorzugsweise kommen organische Säure und/oder deren Salze zum Einsatz. Hierbei handelt es sich bevorzugt um solche Verbindungen, die 1 bis 15 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atome enthalten.

Im einzelnen können beispielsweise folgende Säuren zum (Komponente e)) Einsatz kommen:

- Essigsäure, Aconitsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Apfelsäure (1-Hydroxybernsteinsäure), Capronsäure, Hydrozimtsäure (3-Phenyl-1-propionsäure), Pelagonsäure (Nonansäure), Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure), Phenoxyessigsäure (Glykolsäurephenylether), Phenylessigsäure (α -Toluolsäure), Valeriansäure (Pentansäure), iso-Valeriansäure (3-Methylbutansäure), Zimtsäure (3-Phenylpropensäure), Citronensäure, Mandelsäure (Hydroxyphenylessigsäure) Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure; 2,3-Dihydroxybernsteinsäure), Fumarsäure, z.B. Milchsäure, bevorzugt.

- Ferner können in dem erfindungsgemäßen Additiv als Komponente f) folgende Verbindungen zum Einsatz kommen:

- Als Phenole sind z.B. Thymol, Methyleugenol, Acetyleugenol, Safrol, Eugenol, Isoeugenol, Anethol, Phenol, Methylchavicol (Estragol; 3-4-Methoxyphenyl-1-propen), Carvacrol, α -Bisabolol, Fomesol, Anisol (Methoxybenzol), Propenylguaethol (5-Propenyl-2-ethoxyphenol) verwendbar.

- Als Acetate (Komponente g)) kommen z.B. Iso-Amylacetat (3-Methyl-1-butylacetat), Benzylacetat, Benzylphenylacetat, n-Butylacetat, Cinnamylacetat (3-Phenylpropenylacetat), Citronellylacetat, Ethylacetat (Essigester), Eugenolacetat (Acetyleugenol), Geranylacetat, Hexylacetat (Hexanylethanoat), Hydrocinnamylacetat (3-Phenyl-propylacetat), Linalylacetat, Octylacetat, Phenylethylacetat, Terpinylacetat, Triacetin (Glyceriltriacetat), Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumdiacetat, Calciumacetat zum Einsatz.

Als Ester (Komponente h)) ist z.B. Allicin verwendbar.

- Als Terpene (Komponente i)) kommen z.B. Campher, Limonen, β -
5 Caryophyllen in Betracht.

- Zu den einsetzbaren Acetalen (Komponente j)) zählen z.B. Acetal,
Acetaldehydibutylacetal, Acetaldehyddipropylacetal, Acetaldehyd-
phenethylpropylacetal, Zimtaldehydethylenglycolacetal,
10 Decanaldimethylacetal, Heptanaldimethylacetal, Heptanalglycerylacetal,
Benzaldehydpropylenglycolacetal.

- Einsetzbar sind auch Aldehyde (Komponente k)), z.B. Acetaldehyd,
Anisaldehyd, Benzaldehyd, iso-Butylaldehyd (Methyl-1-propanal), Citral,
15 Citronellal, n-Caprinlaldehyd (n-Decanal), Ethylvanillin, Fufurol,
Heliotropin (Piperonal), Heptylaldehyd (Heptanal), Hexylaldehyd
(Hexanal), 2-Hexenal (β -Propylacrolein), Hydrozimtaldehyd (3-Phenyl-1-
propanal), Laurylaldehyd (Dodecanal), Nonylaldehyd (n-Nonanal),
Octylaldehyd (n-Octanal), Phenylacetaldehyd (1-Oxo-2-phenylethan),
20 Propionaldehyd (Propanal), Vanillin, Zimtaldehyd (3-Phenylpropenal),
Perillaaldehyd, Cuminaldehyd.

- Vorzugsweise sind erfindungsgemäß auch Lösungsvermittler
(Komponente l)) als Komponente in dem Additiv vorhanden. Denn bei
25 den erfindungsgemäß eingesetzten Additiven handelt es sich im Prinzip
um Aromastoffe. Die meisten der in der GRAS FEMA-Liste aufgeführten
Aromastoffe sind nicht wasserlöslich, d.h. hydrophob. Werden sie in
hauptsächlich fetthaltigen Nahrungsmitteln eingesetzt, so sind sie
aufgrund ihres lipophilen Charakters direkt ohne Lösungsmittel

/o

verwendbar. Der Anteil lipophiler Nahrungsmittel ist jedoch relativ gering. Um in den meistens hydrophilen Nahrungs- oder Futtermitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika ihre Wirkung entfalten zu können, werden sie bevorzugt in Verbindung mit einem wasserlöslichen Lösungsvermittler eingesetzt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Glycerin, Propylenglycol, Wasser Speiseöle oder Fette.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind beispielsweise auch die im folgenden aufgeführten ätherischen Öle und/oder alkoholischen, glycolischen oder durch CO₂-Hochdruckverfahren erhaltenen Extrakte (Komponente m)) aus den Pflanzen:

- a) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Alkoholen:
Melisse, Koriander, Kardamon, Eukalyptus;
- b) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Aldehyden:
Eukalyptus citriodora, Zimt, Zitrone, Lemongras, Melisse, Citronella, Limette, Orange;
- c) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Phenolen:
Oreganum, Thymian, Rosmarin, Orange, Nelke, Fenchel, Campher, Mandarine, Anis, Cascarille, Estragon und Piment;
- d) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Acetaten:
Lavendel;
- e) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Estern:
Senf, Zwiebel, Knoblauch;
- f) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Terpenen:

η

Pfeffer, Pomeranze, Kümmel, Dill, Zitrone, Pfefferminz, Muskatnuß.

Das Mischungsverhältnis der Komponenten a) bzw. c) zu b), d), e), f), g),
h), i), j), k), l), m), kann jeweils zwischen 1:1 bis 1:10.000 und 10.000:1 bis
5 1:1, vorzugsweise zwischen 1:1 bis 1:1000 und 1000:1 bis 1:1 liegen.

Die beschriebenen Additive werden vorzugsweise zur
Haltbarkeitsverbesserung und Stabilisierung von folgenden Gruppen von
Nahrungsmitteln verwendet:

10

Brot, Backwaren, Backmittel, Backpulver, Puddingpulver, Getränken,
diätetischen Lebensmitteln, Essenzen, Feinkost, Fisch und
Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage,
Gewürzen, Mehl, Margarine, Obst und Gemüse und Produkten auf
15 Grundlage von Obst und Gemüse, Sauerkonserven, Stärkeprodukten,
Süßwaren, Suppen, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Milch-,
Molkerei- und Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten, Ölen,
Fetten und öl- oder fetthaltigen Produkten.

20 Die erfindungsgemäßen Additive sind insbesondere gegen
Schimmelpilze, Hefen und Bakterien (Grampositive und Gramnegative)
wirksam. Vor allem gegen pathogene Erreger (Enterobacteriaceae, z.B.
E. Coli, Salmonellen, Enterokokken, z.B. Staphylokokken, Streptokokken,
wie auch gegen Verderbniserreger wie z.B. Milchsäurebakterien z.B.
25 Lactobacillus vulgaris, Schimmelpilze, z.B. Aspergillus niger, Hefen, z.B.
Endomyces tibuliger, wirken sie hervorragend. Ebenso werden die
erfindungsgemäßen Additive und Viren reduzierend gegen mikrobielle
Toxine, z. B. Aflatoxine, Enterotoxine.

12

Die Additive werden vorzugsweise in Mengen von 1 ppm bis 10 Gew.%, vorzugsweise 1 ppm bis 1,0 Gew.% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt. Besonders bevorzugte Mengen sind 0,001 Gew.% bis 0,5 Gew.%. Ganz besonders sind bevorzugt 0,002 Gew.% bis 0,25 Gew.%.

5

Es ist erfindungsgemäß überraschend, daß die Wirkung der erfindungsgemäßen Additive bereits bei Anwendung der genannten geringen Konzentrationen auftritt. Dies ist um so überraschender, als die mit den erfindungsgemäßen Additiven behandelten Nahrungsmittel eine
10 erheblich längere Haltbarkeit aufweisen als die mit herkömmlichen Konservierungsstoffen behandelten verderblichen Produkte.

Überraschend ist auch, das die beschriebenen Vorteile schon bei mikrobischen Einwirkzeiten von weniger als 24 h, insbesondere als 60
15 Minuten, vorzugsweise 1 – 60 Minuten, höchst bevorzugt 5 – 15 Minuten auftreten.

Die erfindungsgemäßen Additive führen überraschenderweise zu keinen Nachteilen im Geschmack, Geruch oder Farbe bei dem behandelten
20 Nahrungsmittel. Ein besonderer Vorteil gegenüber dem bisherigen Stand der Technik ist, daß keinerlei Verschiebungen des pH-Werts oder a_w -Werts zu verzeichnen sind. D.h., die Wirkung der eingesetzten Additive ist überraschenderweise unabhängig vom pH-Wert und a_w -Wert. Ebenso überraschend ist es, daß die Additive unabhängig von der Feuchtigkeit,
25 dem Fett-, Eiweiß- und Kohlenhydratgehalt verwendbar sind. Schließlich sind die erfindungsgemäßen Kombinationen unempfindlich gegen Temperaturschwankungen im Bereich zwischen -30°C und 200°C , d.h. sowohl kälte- als auch hitzeunempfindlich.

Zusätzlich zu den beschriebenen Additiven können vor, während oder nach Abschluß des Prozesses zur Herstellung, Verarbeitung oder Verpackung der Produkte deren Oberflächen und/oder deren Umgebung, insbesondere die Umgebungsluft und/oder die Oberflächen der unmittelbar oder mittelbar mit den Produkten in Kontakt kommenden Geräte oder sonstige Materialien mit einem oder mehreren Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden, die mindestens zwei Aromastoffe, enthalten. D.h., neben der Verwendung der Additive kann erfindungsgemäß auch eine äußerliche Behandlung mit Prozeßhilfsmitteln erfolgen.

Die in den Prozeßhilfsmitteln enthaltenen Aromastoffe sind ausschließlich Naturstoffe natürliche oder naturidentische Aromastoffe, die gemäß FEMA als sicher (GRAS - Generally Recognized As Safe) anerkannt sind. Bei der erwähnten Liste handelt es sich um FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Lists GRAS 3-15 Nr. 2001-3815 (Stand 1997), die natürliche und naturidentische Aromastoffe aufführt, die von der amerikanischen Gesundheitsbehörde FDA zur Verwendung in Nahrungsmitteln zugelassen sind (FDA Regulation 21 CFR 172.515 für naturidentische Aromastoffe (Synthetic Flavoring Substances und Adjuvants) und FDA Regulation 21 CFR 182.20 für natürliche Aromastoffe (Natural Flavoring Substances und Adjuvants). Die diese FDA-Normen erfüllenden Aromastoffe dürfen „quantum satis“ eingesetzt werden, d.h. sie dürfen bis zu der Höchstkonzentration im Nahrungsmittel enthalten sein, in der sie noch keine geruchliche oder geschmackliche Beeinträchtigung des Nahrungsmittels, dem sie zugesetzt werden, bewirken. Die gemäß FEMA aufgeführten Aromastoffe decken sich weitgehend mit den in der entsprechenden europäischen Norm COE enthaltenen Stoffen.

- Erfindungsgemäß dürfen außerdem die gemäß Artikel V European Community Directive Flavourings (22.06.88) als „NAT4“ klassifizierten Aromastoffe verwendet werden, vorausgesetzt, sie gelten gemäß der zuvor erwähnten FEMA GRAS-Liste als sicher. NAT4-Substanzen sind
- 5 Substanzen, die unter bestimmten Voraussetzungen als naturidentisch zu deklarieren sind, z.B., wenn diese Substanzen in Verbindung und als Bestandteil mit einem natürlichen oder naturidentischen Aromastoff eingesetzt werden.
- 10 Der besondere Vorteil der Prozeßhilfsmittel ist, daß es aufgrund seiner in der FEMA GRAS-Liste aufgeführten und von der US-Gesundheitsbehörde FDA, der wohl kritischsten Gesundheitsbehörde überhaupt, als unbedenklich anerkannten Bestandteile im „quantum satis“-Konzentrationsbereich ohne weiteres Nahrungsmitteln zugesetzt werden
- 15 kann.

Ein weiterer besonderer Vorteil liegt darin, daß die Prozeßhilfsmittel den Geschmack und Geruch der behandelten Produkte nicht beeinflussen.

- 20 Die erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel werden beispielsweise in Form von Schmiermitteln, Emulgier- und Reinigungsmitteln, Sprühmitteln, Vernebelungsmitteln, gasphasenaktiven Mitteln, Wärmeübertragungsmitteln sowie Schneid- oder Trennmitteln eingesetzt. Ebenso können die Prozeßhilfsmittel als Zusätze zu den genannten
- 25 Mitteln eingesetzt werden.

Es ist wesentlich, daß die Prozeßhilfsmittel nicht den Nahrungsmitteln beigegeben werden bzw. mit diesen vermischt werden. Vielmehr werden nur die Oberflächen bzw. Schnittflächen der Nahrungsmittel mit den

Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt. Dies kann dadurch geschehen, daß die Nahrungsmitteloberflächen bzw. Schnittflächen direkt mit den Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden. Ebenso ist es aber auch möglich, die Oberflächen von Geräten, Produktionsmaschinen, Verpackungseinrichtungen, Transporteinrichtungen, Verpackungsmaterialien sowie die Umgebungsluft mit dem Prozeßhilfsmittel zu versetzen.

Es ist überraschend, daß die mikrobizide Wirkung der Prozeßhilfsmittel bereits bei Anwendung geringer Konzentrationen auftritt. Nur 0,01 bis 5 g/kg, vorzugsweise 0,05 bis 2g/kg, besonders bevorzugt 0,05 bis 1g/kg Nahrungsmittel werden bei deren Beaufschlagung verwendet. Bei dem Einsatz für die Umgebungsluft werden nur 0,001 bis 10 g/m³ Luft beispielsweise eingesetzt. Für die Oberflächen von Geräten werden sogar nur 0,000001g bis 0,1 g/cm² Oberfläche verwendet.

15

Bei Einhaltung dieser Konzentrationen liegen die in den Nahrungsmitteln nachweisbaren Mengen nur bei 0,001 Gew.-%. Hingegen werden nach dem Stand der Technik regelmäßig 0,1 bis 3 Gew.-% Konservierungsstoff in den Nahrungsmitteln vorhanden sein. Trotz dieser äußerst geringen Konzentrationen ist es erfindungsgemäß überraschend, daß gegenüber herkömmlich konservierten Nahrungsmitteln eine Haltbarkeitsverlängerung von bis zu 50 % erzielt werden kann.

Es ist besonders hervorzuheben und erstaunlich, daß bereits durch Prozeßhilfsmittel die indirekt auf Nahrungsmittel aufgebracht werden, bereits 0,001 Gew.-% ausreichen, um eine Haltbarkeitsstabilisierung bzw. -verbesserung bei erhöhter Produktqualität zu erreichen.

25

Diese Wirkung ist um so überraschender, als die mikrobizide Wirkungszeit der erfindungsgemäß eingesetzten Aromastoffe unter 24 Stunden, vorzugsweise unter 12 Stunden liegt. Ganz besonders bevorzugt ist es, Prozeßhilfsmittel und Konzentrationen so auszuwählen, daß die mikrobizide Wirkungszeit unter 1 Stunde, vorzugsweise unter 15 Minuten liegt.

Im Gegensatz dazu ist es das Ziel der herkömmlichen Konservierungsstoffe, möglichst lange, d.h. über Wochen und Monate, in dem Lebensmittel wirksam zu sein. Trotz der sehr kurzen Wirkungszeiten der erfindungsgemäß eingesetzten Prozeßhilfsmittel ist die Haltbarkeit gegenüber den nach dem Stand der Technik mit herkömmlichen Konservierungsstoffen bzw. Konservierungsverfahren behandelten Lebensmitteln signifikant erhöht. Erfindungsgemäß ist demgemäß bei Kombination der oben beschriebenen Additive und des Prozeßhilfsmittels es überraschend möglich, mit erheblich geringeren Mengen zu arbeiten, als dies beim Einsatz der bisher nach dem Stand der Technik üblichen Konservierungsstoffe erforderlich war.

Das erfindungsgemäß einsetzbare Prozeßhilfsmittel umfaßt Aromastoffe, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkohole, Aldehyde, Phenole, Acetate, Säuren, Ester, Terpene, Acetale und deren physiologisch verträglichen Salze, etherischen Ölen und Pflanzenextrakten.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel umfassen ein oder mehrere Aromastoffe, die aus einer oder mehreren der folgenden Gruppen ausgewählt sind:

I. Alkohole

Acetoin (Acetylmethylcarbinol), Ethylalkohol (Ethanol), Propylalkohol (1-Propanol), iso-Propylalkohol (2-Propanol, Isopropanol), Propylenglykol, Glycerin, Benzylalkohol, n-Butylalkohol (n-Propylcarbinol), iso-Butylalkohol (2-Methyl-1-propanol), Hexylalkohol (Hexanol), L-Menthol, Octylalkohol (n-Octanol), Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-ol), α -Methylbenzylalkohol (1-Phenylethanol), Heptylalkohol (Heptanol), n-Amylalkohol (1-Pentanol), iso-Amylalkohol (3-Methyl-1-butanol), Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol, p-Anisalkohol), Citronellol, n-Decylalkohol (n-Decanol), Geraniol, β - γ -Hexenol (3-Hexenol), Laurylalkohol (Dodecanol), Linalool, Nerolidol, Nonadienol (2,6-Nonadien-1-ol), Nonylalkohol (Nonanol-1), Rhodinol, Terpeneol, Borneol, Clineol (Eucalyptol), Anisol, Cuminylalkohol (Cuminol), 10-Undecen-1-ol, 1-Hexadecanol.

15

II. Aldehyde

Acetaldehyd, Anisaldehyd, Benzaldehyd, iso-Butylaldehyd (Methyl-1-propanal), Citral, Citronellal, n-Caprylaldehyd (n-Decanal), Ethylvanillin, Fufurol, Heliotropin (Piperonal), Heptylaldehyd (Heptanal), Hexylaldehyd (Hexanal), 2-Hexenal (β -Propylacrolein), Hydrozimtaldehyd (3-Phenyl-1-propanal), Laurylaldehyd (Dodecanal), Nonylaldehyd (n-Nonanal), Octylaldehyd (n-Octanal), Phenylacetaldehyd (1-Oxo-2-phenylethan), Propionaldehyd (Propanal), Vanillin, Zimtaldehyd (3-Phenylpropenal), Perillaaldehyd, Cuminaldehyd.

25

III. Phenole

Thymol, Methyleugenol, Acetyleugenol, Safrol, Eugenol, Isoeugenol, Anethol, Phenol, Methylchavicol (Estragol; 3-4-Methoxyphenyl-1-propen), Carvacrol, α -Bisabolol, Farnesol, Anisol (Methoxybenzol), Propenylguaethol (5-Propenyl-2-ethoxyphenol).

5

IV. Acetate

- iso-Amylacetat (3-Methyl-1-butylacetat), Benzylacetat, Benzylphenylacetat, n-Butylacetat, Cinnamylacetat (3-
10 Phenylpropenylacetat), Citronellylacetat, Ethylacetat (Essigester), Eugenolacetat (Acetyleugenol), Geranylacetat, Hexylacetat (Hexanylethanoat), Hydrocinnamylacetat (3-Phenyl-propylacetat), Linalylacetat, Octylacetat, Phenylethylacetat, Terpinylacetat, Triacetin (Glyceryltriacetat), Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumdiacetat,
15 Calciumacetat.

V. Säuren und/oder deren physiologisch verträgliche Salze

- Essigsäure, Aconitsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Apfelsäure (1-
20 Hydroxybernsteinsäure), Capronsäure, Hydrozimtsäure (3-Phenyl-1-propionsäure), Pelagonsäure (Nonansäure), Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure), Phenoxyessigsäure (Glykolsäurephenylether), Phenylessigsäure (α -Toluolsäure), Valeriansäure (Pentansäure), iso-Valeriansäure (3-Methylbutansäure), Zimtsäure (3-Phenylpropensäure),
25 Citronensäure, Mandelsäure (Hydroxyphenylessigsäure) Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure; 2,3-Dihydroxybernsteinsäure), Fumarsäure, Tanninsäure.

VI. Ester

Allicin.

VII. Terpene

5

Campher, Limonen, β -Caryophyllen.

VIII. Acetale

- 10 Acetal, Acetaldehydibutylacetal, Acetaldehyddipropylacetal, Acetaldehyd-
phenethylpropylacetal, Zimtaldehydethylenglycolacetal,
Decanaldimethylacetal, Heptanaldimethylacetal, Heptanalglycerylacetal,
Benzaldehydpropylenglykolacetal.

15 IX. Polyphenol

X. Etherische Öle und/oder alkoholische, glykolische oder durch CO₂ -
Hochdruckverfahren erhaltene Extrakte aus den im folgenden
aufgeführten Pflanzen:

20

- a) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Alkoholen:
Melisse, Koriander, Kardamon, Eukalyptus;
- b) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Aldehyden:
25 Eukalyptus citriodora, Zimt, Zitrone, Lemongras, Melisse, Citronella,
Limette, Orange;
- c) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Phenolen:
Oreganum, Thymian, Rosmarin, Orange, Nelke, Fenchel, Campher,

Mandarine, Anis, Cascarille, Estragon und Piment;

- d) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Acetaten:
Lavendel;

5

- e) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Estern:
Senf, Zwiebel, Knoblauch;

- f) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Terpenen:

10 Pfeffer, Pomeranze, Kümmel, Dill, Zitrone, Pfefferminz, Muskatnuß.

Sofern das Prozeßhilfsmittel nur einen der genannten Aromastoffe enthält, kommen Isopropanol und Ethanol nicht zum Einsatz. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß eine Kombination von
15 mindestens zwei der angegebenen Aromastoffe eine weitaus größere Wirkung aufweist, als bei einer Einzelsubstanz.

Die meisten der in der GRAS FEMA-Liste aufgeführten Aromastoffe sind nicht wasserlöslich, d.h. hydrophob. Werden sie in hauptsächlich
20 fetthaltigen Nahrungsmitteln eingesetzt, so sind sie aufgrund ihres lipophilen Charakters direkt ohne Lösungsmittel verwendbar. Der Anteil lipophiler Nahrungsmittel ist jedoch relativ gering. Um in den meistens hydrophilen Nahrungs- oder Futtermitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika ihre Wirkung entfalten zu können, werden sie bevorzugt in Verbindung mit
25 einem wasserlöslichen Lösungsvermittler eingesetzt. Um dem Anspruch dieser Erfindung, gesundheitlich unbedenkliche Prozeßhilfsmittel zur Verfügung zu stellen, gerecht zu werden, werden ausschließlich für Nahrungsmittel zugelassene Lösungsvermittler-Aromastoffe, z.B. Alkohole verwendet.

Die Anwendung der Prozeßhilfsmittel erfolgt unverdünnt und/oder in wasserlöslichen Verdünnungen mit Wasser und/oder lebensmittelzulässigen Lösemitteln (z.B. Alkohole) und/oder in
5 fettlöslichen Verdünnungen mit Pflanzen- (Fett)Ölen.

In den Prozeßhilfsmitteln können z. B. gut wasserlösliche Alkohole, bevorzugt in Konzentrationen von 0,1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Prozeßhilfsmittel, in Verbindung mit anderen Aromastoffen eingesetzt
10 werden. Die Prozeßhilfsmittel können mehr als 50 % Benzylalkohol enthalten. Sie enthalten vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% Ethanol, Isopropanol oder Benzylalkohol oder eines Gemisches dieser Stoffe. Besonders bevorzugt ist es, wenn der Anteil der genannten Alkohole bei weniger als 30 Gew.-%, insbesondere weniger als 20 Gew.-% liegt.
15 Sofern Prozeßhilfsmittel eingesetzt werden die Benzylalkohol und wenigstens einen weiteren Aromastoff enthalten, kann der Anteil an Benzylalkohol auch bei mehr als 50 Gew.-% liegen.

Überraschenderweise haben die Prozeßhilfsmittel, die beispielsweise nur
20 20 Gew.-% Ethanol oder Isopropanol in Verbindung mit Aromaaldehyden und -phenolen in Konzentrationen im Promillbereich enthalten, eine sehr stark fungizide und bakterizide Wirkung; sogar Prozeßhilfsmittel, die 1 Gew.-% der genannten wasserlöslichen Alkohole in Verbindung mit weniger als 3 % Aromaaldehyd und -phenol enthalten, weisen eine 70 bis
25 100 %-ige mikrobizide Wirkung auf.

Aus dem Voranstehenden ergibt sich, daß die erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel überraschende mikrobizide Wirkungen auf das Umfeld der Produktion bzw. des Produktionsprozesses haben.

Bevorzugt ist dabei eine Verwendung der Prozeßhilfsmittel für die Produktion in Nahrungs- und Futtermitteln, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier und/oder Zellstoffen.

5

In besonders bevorzugten Ausführungsformen werden die Prozeßhilfsmittel zur Haltbarkeitsverbesserung und Stabilisierung von aus der folgenden Gruppe ausgewählten Nahrungsmitteln verwendet:

- 10 Brot, Backwaren, Backmitteln, Backpulver, Puddingpulver, Getränken, diätetischen Lebensmitteln, Essenzen, Feinkost, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Gewürzen, Mehl, Margarine, Obst und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Sauerkonserven, Stärkeprodukten,
- 15 Süßwaren, Suppen, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Milch-, Molkerei- und Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten, Ölen, Fetten und öl- oder fetthaltigen Produkten.

- Das Prozeßhilfsmittel wirkt im Umfeld des für Verderbnis anfälligen
- 20 Produktes, beispielsweise eines Nahrungs- oder Futtermittels, z.B. auf Maschinenteilen, die in Kontakt mit dem zu be- oder verarbeitenden Produkt stehen, oder in der Luft. Durch den direkten Kontakt mit der Oberfläche des für Verderbnis anfälligen Produktes wirken sie auch dort, d.h. sie entfalten ihre Wirkung auf der Oberfläche oder bei Eindringen in
 - 25 das Produkt in diesem selbst.

Der besondere Vorteil des beschriebenen Prozeßhilfsmittels ist daher, daß es einerseits zuverlässig dekontaminiert, wobei sich seine Wirksamkeit gegen Gram-positive und Gram-negative Bakterien, Pilze

einschließlich Hefen und auch Viren erwiesen hat, während es andererseits für den Konsumenten des Nahrungsmittels keine Gefahr darstellt, da es für diesen vollkommen unschädlich ist und keinerlei mikrobizide, technologische Nachwirkung im Nahrungsmittel besitzt, denn

5 die mikrobizide Wirksamkeit bezieht sich auf das Produktionsumfeld, das durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen von kontaminierenden Mikroorganismen befreit

Das erfindungsgemäß einsetzbare Prozeßhilfsmittel kann ein

10 Schmiermittel sein, das gleichzeitig der Schmierung, der Dekontamination der geschmierten Teile und damit indirekt der Haltbarkeitsstabilisierung der Produkte, die mit diesen Teilen in Kontakt stehen, dient.

Erfindungsgemäß kann das Prozeßhilfsmittel weiterhin ein Emulgier-,

15 Trenn- oder Reinigungsmittel sein. Solche Mittel dienen der Emulgierung und/oder Reinigung und damit auch der Dekontamination von Flächen, Gegenständen, Maschinen, Einrichtungen, Geräten, Schneidflächen oder -vorrichtungen, Transportvorrichtungen und ähnlichem. Es kann außerdem zum Dekontaminieren und Reinigen von Nahrungsmitteln,

20 Rohstoffen, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier, Zellstoff, Vieh, Geflügel, Fisch und Abfällen verwendet werden.

Das erfindungsgemäß verwendbare Prozeßhilfsmittel kann darüber hinaus ein Sprühmittel sein. Ein solches Sprühmittel ermöglicht eine

25 Feinverteilung der dekontaminierenden Wirkstoffe auf allen Maschinenteilen, Transportvorrichtungen, Schneidvorrichtungen, Arbeitsflächen usw. und kann gleichzeitig dazu führen, daß unmittelbar nach dem Schneid- bzw. Trennvorgang und/oder Verpackungs-Portionierungsvorgang verpackte Lebensmittel durch eingeschlossenes

Sprühmittel in einem Klima mit dekontaminierenden und/oder haltbarkeitsstabilisierenden Eigenschaften aufbewahrt werden. Vernebel- bzw. versprühbare Ausführungsformen sind darüber hinaus wegen des vergleichsweise geringeren Bedarfs sehr kostengünstig.

5

Ebenso kann das Sprühmittel in und/oder auf Verpackungen, wie z.B. Tüten, Kartons oder ähnliches eingeblasen bzw. versprüht/vernebelt werden, um so das darin verpackte Produkt länger haltbar zu machen.

10

Die Sprühmittel dienen auch dazu, im Umfeld der Produktion (Umwelt, Kühlung, Lüftung, Frischluft) an hygienischen Schwachstellen (z.B. Kühlstrecken) vernebelt werden zu können, um somit die Keimzahl zu verringern, ohne daß das dort arbeitende Personal Schaden nimmt.

15

Ebenso können die Prozeßhilfsmittel zum Aufsprühen auf Nahrungsmittelflächen oder Schnittflächen eingesetzt werden, um die auf den Nahrungsmitteln befindlichen Verderbniserreger zu eliminieren oder zu reduzieren.

20

Ferner können diese Sprühmittel in Transporteinrichtungen, Lager und Kühlräumen und ähnlichem eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Prozeßhilfsmittel ein Gasphasen-aktives Mittel, das der aktiven Dekontaminierung und/oder

25

Desodorierung in der Gasphase in mehr oder weniger geschlossenen Systemen, wie Verpackungen, Abfallsystemen, Containersystemen, Transport- oder Lagerräumen und ähnlichem dient. Von der Wirkung des Gasphasenmittels profitieren sowohl das verpackte, im Container

25

enthaltene, transportierte bzw. gelagerte Gut als auch die Luft und das jeweilige Umfeld.

Das Prozeßhilfsmittel hat sich außerdem als ein gutes Wärmeübertragungsmittel erwiesen. Mit Wärmeübertragungsmittel sind Kühl-, Heiz- und Wärmemittel gemeint, die in umlaufenden Kreislaufsystemen von flüssigen Kühl-, Heiz- und Wärmesystemen als dekontaminierende Zusätze verwendet werden können. Sie werden dabei wäßrigen oder öligen Systemen zur Verhinderung eines Wachstums von Mikroorganismen in den Flüssigkeiten zugefügt, um z.B. bei Leckagen von Kühlungen eine Kontamination zu verhindern.

In einer anderen Ausführungsform ist das Prozeßhilfsmittel ein Schneid- oder Trennmittel für Schneidmesser und/oder Schneidvorrichtungen aller Art und für alle verderblichen zu schneidenden Produkte, um die Kontaminierung der Schnittstellen zu verhindern.

In der Nahrungsmittelindustrie treten oft an den Schnitt- bzw. Trennstellen von Nahrungsmitteln Kontaminationen durch Gram-negative oder Gram-positive Erreger, Schimmelpilze, Hefen und andere mögliche Verderbniserreger auf, die die Haltbarkeit der geschnittenen bzw. getrennten Produkte z.T. erheblich beeinträchtigen können und damit sowohl gesundheitliche als auch ökonomische Schäden verursachen. Die Kontaminationen werden durch Rohstoffe, Produkt/Rohstoffreste, Personal durch Maschinenteile oder betriebsbedingte Prozesse oder durch die Luft eingetragen.

Herkömmlicherweise werden daher bis heute entweder die geschnittenen bzw. getrennten oder zu schneidenden bzw. zu trennenden

Nahrungsmittel pasteurisiert bzw. technisch behandelt, um sie zu dekontaminieren und damit haltbarer zu machen, oder mit Konservierungsstoffen versetzt. Wie oben bereits erwähnt, ist jedoch eine thermische Behandlung nicht in jedem Fall möglich oder zulässig und
5 führt unter Umständen zu einer Verminderung der Qualität des Produktes.

Eine flankierende Maßnahme zur Verbesserung der Haltbarkeit von Nahrungsmitteln ist die Reinigung oder gar Desinfektion des Umfeldes mit chemischen Desinfektionsmitteln, die der Biozidregelung unterliegt. Diese
10 Stoffe sind mehr oder weniger giftig und sollen nicht in Nahrungsmittel übertragen werden. Die chemische Desinfektion ist jedoch eine diskontinuierliche Maßnahme, die pragmatisch nur zu bestimmten Produktionszeiten an Maschinenteilen und im Umfeld eingesetzt werden kann und nach deren Durchführung ein Nachspülen mit Wasser zur
15 Entfernung der Restsubstanzen erforderlich ist. Dementsprechend ist die direkte permanente Elimination von Verderbniserregern nicht gewährleistet.

Im Stand der Technik ist daher versucht worden, die Maschinenhygiene
20 durch bessere Reinigungsfähigkeit oder durch Installationen zur Erzeugung bzw. Erhaltung von reiner oder keimarmer bzw. keimfreier Luft zu optimieren. Erfahrungsgemäß hat dies jedoch nicht eine erhöhte Haltbarkeit von geschnittenen bzw. getrennten Nahrungsmitteln bewirkt oder ist ökonomisch nicht mehr vertretbar oder ist praktisch nicht sicher
25 umzusetzen.

Ein Beispiel aus der Schnittbrotindustrie zeigt, daß durch das Schneiden bzw. Trennen von Brotsorten wie Ganzteig-, Vollkorn-, Weiß-, Misch- oder Toastbrot und anschließendes Verpacken die Haltbarkeit des

Schnittbrot im Gegensatz zu Ganzbrot erheblich reduziert wird. Sie liegt je nach Brotsorte zwischen 2 und 5 Tagen. Durch die heute meistens durchgeführte anschließende thermische Behandlung (Pasteurisieren in Öfen oder Mikrowellengeräten bei einer Kerntemperatur von 60 bis 90 °C) verlängert sich die Haltbarkeit von Brot normalerweise auf 4 bis ca. 20 Tage bei Verwendung normaler dampfdurchlässiger Polyethylen- oder Polypropylenverpackungen. Andere Folien, z.B. aus Polypropylen, die jedoch wesentlich teurer sind, können wegen ihrer geringeren Dampfdurchlässigkeit eine längere Haltbarkeit erreichen. Verpackungen mit Polyester- oder Polypropylenkunststoffen und einer eingegebenen stickstoffhaltigen Atmosphäre führen zu noch längerer Haltbarkeit. All diese Maßnahmen sind jedoch entweder sehr kostspielig oder nur für teure Spezialprodukte und -märkte einsetzbar und führen z.T. zu erheblichen Qualitätsverlusten des Schnittbrot, z.B. durch Kondensatbildung in der Brottüte, zu weicher Brotkonsistenz oder zu frühem Austrocknen. Diese Maßnahmen lösen aber nicht die eigentlichen Ursachen der Kontamination durch den Schneid- bzw. Trennprozeß, der sowohl die im Umfeld, wie auch die in Produkt oder an der Maschine vorhandenen möglichen Verderbniserreger durch die Schneidvorrichtung, z.B. die Schneidblätter, in das Nahrungsmittel einträgt bzw. darin verteilt.

Als Schneid- bzw. Trennhilfsmittel werden üblicherweise entweder mineralische Zusammensetzungen, die in vielen Ländern nicht mehr zugelassen sind, oder pflanzliche Schneidöle eingesetzt, die oft bereits schon in sich kontaminiert, d.h. bakteriell belastet sind. Siehe z.B. G. Schuster: Investigations on mould contamination of sliced bread, Bäcker & Konditor 27(11), S. 345-347; G. Spicher: Die Quellen der direkten Kontamination des Brotes mit Schimmelpilzen; Das Schneidöl als Faktor der Schimmelkontamination; Getreide, Mehl und Brot 32(4), S. 91-94.

Für ein Schneid- bzw. Trennmittel, das eine Dekontamination der mit dem Nahrungsmittel in Kontakt stehenden Maschinenteile während des Schneidprozesses erlaubt und dadurch eine verbesserte Haltbarkeit des Schnittgutes bewirkt, besteht daher ein dringender Bedarf, der durch das erfindungsgemäße Schneid- bzw. Trennmittel befriedigt wird.

Das Schneid- oder Trennmittel ist überall einsetzbar, wo industriell geschnitten oder getrennt wird und das Schnittgut einer Verderbnis durch Bakterien oder Pilze oder Kontamination durch Viren unterliegen kann. Dies trifft z.B. für Zellstoffe und Papier zu, besonders aber für Nahrungs- oder Futtermittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Prozeßhilfsmittel zum Schneiden oder Trennen von Brot, Backwaren, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Obst und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Süßwaren, Stärkeprodukten, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten geeignet.

20

Handelt es sich bei dem Prozeßhilfsmittel um ein Schneid- bzw. Trennmittel (z.B. zum Schneiden von Brot), so kann dieses auf üblicher Pflanzenöl-Fett-Wachsbasis unter Zusatz von mikrobiziden Prozeßhilfsmitteln auf der Basis von Aromastoffen bereitgestellt werden.

Das Schneid- bzw. Trennmittel (z.B. für die Anwendung in der Fleischwaren-Industrie) kann vorzugsweise erfindungsgemäß ausschließlich aus einem oder mehreren Aromastoffen bestehen.

29

- Den Pflanzenölen, -wachsen und -fetten können auch natürliche Emulgatoren, z.B. Lecithine in einer Konzentration von 1 bis 25 Gew.-%, beigegeben werden, wie es dem Stand der Technik entspricht. Beispielhafte Emulgatoren sind Lecithine, Zitronensäuremonoglyceride,
- 5 Diacetylweinsäure, N-Acetylphosphatidylethanolamin, Phosphatidylinositol, Phosphatidylserin, Phosphatidsäuren, Phosphatidylcholin. Wird das erfindungsgemäße Schneid- bzw. Trennmittel jedoch als Emulsion auf wäßriger Basis bereitgestellt, werden Pflanzenöle, Pflanzenfette und Pflanzenwachse mit ungesättigten und
- 10 gesättigten C₁₆ - C₁₈-Fettsäuren, die ebenfalls eine Viskosität von ca. 10 mPas (20 °C) bis ca. 500 mPas (20 °C) haben, verwendet.

- Das beispielsweise aus den oben erwähnten Fettsäuren bzw. Ölen und Emulgatoren zusammengesetzte Schneid- und Trennmittel kann nach
- 15 Mischen mit Wasser im Verhältnis von 1:1 bis 1:40 als Schneid- oder Trennemulsion (-milch) angewendet werden.

- In der Praxis wird das Schneid- oder Trennmittel auf mindestens die in Kontakt mit dem Schnittgut stehenden Maschinenteile aufgebracht, um
- 20 diese zu dekontaminieren. Die Mittel werden erfahrungsgemäß in Dosierungen von 1-20 g/kg Nahrungsmittel eingesetzt, wobei die Dosierung von der verwendeten Schneid- bzw. Trennvorrichtung und dem Schnittgut abhängig ist.

- 25 Die Schneid- und Trennmittel werden meistens auf die Schneid- bzw. Trennvorrichtungen aufgebracht, z.B. beim Brotschneiden auf Kreistellerscheibenschneidmaschinen aufgesprüht, mit denen z.B. Schnittbrot anschließend geschnitten wird. Erfindungsgemäß werden dabei Teile der Schneidvorrichtungen, z.B. Kreistellermesser, Band-Slicer

(rotierende Bandsägen), elektrische oder mechanische Messer oder Messervorrichtungen, elektrische oder mechanische Sägen oder Sägevorrichtungen, elektrische oder mechanische Kettensägen oder Vorrichtungen benetzt, so daß das Schneid- bzw. Trennmittel auf dem
5 entsprechenden Maschinenteil sowie auch auf der durch das Schneiden oder Trennen entstandenen Oberfläche dekontaminierend bzw. mikrobizid wirken kann.

Die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäß einsetzbaren Schneid- und
10 Trennmittel äußert sich in einer verlängerten Haltbarkeit des Schnittgutes, z.B. von Schnittbrot. Sie beruht nicht zuletzt darauf, daß das Schneid- und Trennmittel die Oberfläche des Schnittgutes durchdringt und auch die tieferen Schichten des geschnittenen Nahrungsmittels dekontaminiert und zwar durch die im Schneidöl enthaltenen Aromastoffe.

15 Die hier beschriebenen Aromastoffe wirken darüber hinaus mikrobizid in der Dampfphase, da die meisten Aromastoffe leicht verdampfen. Sie wirken daher im sogenannten Umfeld des Nahrungsmittels, z.B. in der Verpackung des Nahrungsmittels, wenn dieses nach dem Schneidprozeß
20 z.B. in eine Folienverpackung verpackt wird.

Dieser Prozeß der Dekontamination des Schnittgutes nach dem eigentlichen Schneidvorgang kann durch eine schwache thermische Nachbehandlung des
25

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben:

Bakteriologische Testverfahren für Additive

31

- Quantitativer Suspensionstest I (Keimträgerversuch)
- Quantitativer Suspensionstest II (Suspensionsversuch)
- quantitativer Suspensionstest III (Agardiffusionstest)

- 5 Mikroorganismen: Aerobe Mikroorganismen (Gesamtkeimzahl),
Enterobacteriaceae, Enterokokken, Lactobacillen, Hefen, Schimmelpilze.
Bei diesen Verfahren können mit unterschiedlichen Mikroorganismen, auf
unterschiedlichen Nährböden Wirkungen der Additive in Abhängigkeit
von der Dosierung und Einwirkzeit ermittelt werden.

10

Quantitativer Suspensionstest: I - Keimträger-Versuch

Suspension je nach Testkeim: Ringer Lösung

Tryptone Soja Bouillon

15

Chromocult Enterokokken Bouillon

Würze-Bouillon

Keimträger: 5 x 5 cm autoklaviertes Baumwolltuch oder Filter

- 20 Nähragar: Gesamt-Aerobier < Plate-Count-Agar
(Caseinpepton-Glucose-Hefeextrakt Agar)

Chromocult < Enterococcus faecalis

Enterococcus faecium

25

Streptococcus bovis

OGYE-Selektivnährboden (Hefeextrakt-Glucose - Oxytetracyclin)

Mikroorganismen - Schimmelpilze)

Aspergillus niger

Saccharomyces

Desoxycholat - Lactose - Agar

5 Microorganismen

Lactose-positive - Escherichia coli

Lactose schwach-positive - Enterobacter (cloacae)

Lactose - schwach-positive - Klebsiella (pneumoniae)

10 Lactose-negative - Salmonella (typhimurium u. enteritidis)

Lactose-negative - Shigella (flexneri)

Lactose-negative - Proteus (mirabilis)

Lactose-negative - Pseudomonas

Lactose-negative - Enterococcus (faecalis)

15

MRS-AGAR (Lactobacillus)

Lactobacillus vulgaris

Baird-Parker-Agar (mit Eigelb-Tellurit-Emulsion)

20 Microorganismen

Staphylococcus aureus

Staphylococcus epidermidis

Micrococcus (Enterococcus faecium)

25 Bacillus subtilis

Hefen: Endomyces tibuliger

Cereus-Selektivagar nach Mossel (mit Eigelbemulsion)

Microorganismen

- Bacillus cereus
- Bacillus cereus
- Bacillus subtilis
- 5 Escherichia coli
- Pseudomonas aeruginosa
- Proteus mirabilis
- Staphylococcus aureus
- 10 Desoxycholat-Lactose-Agar
- Microorganismen
- Lactose-positiv-Escherichia coli
- Lactose-schwach-positiv - Enterobacter (cloacae)
- 15 Lactose-schwach-positiv - Klebsiella (pneumoniae)
- Lactose-negativ - Salmonella (typhimurium u. enteritidis)
- Lactose-negativ - Shigella (flexneri)
- Lactose-negativ - Proteus (mirabilis)
- 20 Lactose-negativ - Pseudomonas (Enterococcus faecalis)
- TGE-Agar (Caseinpepton-Glucose-Fleischextrakt-Agar)
- Microorganismen
- 25 Staphylococcus aureus
- Streptococcus agalactiae
- Enterococcus faecalis
- Escherichia coli
- Salmonella typhimurium

Pseudomonas aeruginosa

Bacillus cereus

Suspensionstest

Quantitativer Keimträgerversuch -

5

Sonstige: Spezialnährböden und Differenzierungen

Für: Clostridien, Listerien u. a.

Kontamination der Keimträger

- 10 Die Kontamination der Keimträger erfolgt nach Einlegen in eine sterile Glasschale durch Übergießen der Testkeimsuspension ($\geq 10^6$ /pro ml).
Nach 1-10 min. langer Lagerung werden die Keimträger in einer mit sterilem Filterpapier ausgelegten Glasschale verteilt und im Brutschrank bei $36^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ getrocknet.

15

Prüfung

- Die kontaminierten und getrockneten Keimträger werden in sterile Glasschalen gelegt und mit je (gr. %/Rezep.) getränkt; 1 h gelagert und
20 für den jeweils vorgesehenen Agar/Testkeim gelegt und im Brutschrank unter der vorgeschriebenen Temperatur bebrütet.

- Nach der empfohlenen (Zeit/Bebrütung) werden die Keimträger bei 9-facher Verdünnung (je nach Testkeim) von 10^1 bis 10^8 verdünnt und in
25 den jeweils vorgesehenen Agar im Plattengußverfahren eingegeben.

Berechnung:

35

Alle die zwischen bis 200 Kolonien aufweisen. Bestimmt mittels des gewichteten arithmetischen Mittels:

$$\bar{C} = \frac{\sum c}{n_1 \times 1 + n_2 \times 0,1} = x d$$

- 5
- \bar{C} = Anzahl der kolonienbildenden Einheiten je ml/g
- 10 $\sum c$ = Summe der Kolonien aller Petrischalen, die zur Berechnung herangezogen werden
- 15 n_1 = Anzahl der Petrischalen der niedrigsten Verdünnungsstufe, die zur Berechnung herangezogen werden ($n_1 = 2$ bei 2 Petrischalen)
- 20 n_2 = Anzahl der Petrischalen der nächsthöheren Verdünnungsstufe, die zur Berechnung herangezogen werden
- d = Faktor der niedrigsten ausgewerteten Verdünnungsstufe, die auf n_1 bezogene Verdünnungsstufe

25 Quantitativer Suspensionstest II - Suspensionsversuch

- a) Testkeimsuspension mit gewünschtem Testkeim, z.B. 10^6 /ml beimpften 1-60 min einwirken. Gewünschte zu prüfende Rezeptur in vorgesehene Keimsuspensionsröhrchen (unterschiedliche

prozentuale Mengen) eingeben. Einwirkzeiten abwarten und in die je nach Keim entsprechenden Agarplatten eingießen oder beimpfen.

- 5 b) Testkeimsuspension vor dem Beimpfen der Testkeime (siehe a) mit der gewünschten zu prüfenden Rezeptur behandeln (siehe a). Einwirkzeiten abwarten und dann mit jeweiligen Testkeimen beimpfen und je nach Testkeim die entsprechenden Agarplatten beimpfen, oder eingießen.

10 Quantitativer Suspensionstest III: AGAR-DIFFUSIONSTEST

Man gieße Nähragarplatten, die z.B. 10^4 Microorganismen/ml enthalten.

- Ein steriles Filterpapierblättchen (10 mm) wird mit der zu prüfenden
15 Rezeptur getränkt und auf die Nähragarplatte gelegt.

Nach der Inkubation von (Zeit/Temperatur je nach Keim) wird die Bildung eines Hemmhofes als positive Reaktion abgelesen.

Rezepturbeispiele
Bakteriologische Wirksamkeit

Milchsäure	Benzyl-Alkohol	Glycerin	Propylen-glykol	Stand der Technik - Beispiele -	Rezeptur
10^7	10^8	10^6	10^9	5 min. E.Z.	Gesamtkeimzahl
10^7	10^7	10^8	10^9	15 min. E.Z.	
10^7	10^7	10^8	10^9	60 min. E.Z.	
				10^8 / ml	Kontrolle
10^6	10^7	10^7	10^8	5 min. E.Z.	Enterobakterien
10^6	10^7	10^7	10^8	15 min. E.Z.	
10^6	10^7	10^7	10^8	60 min. E.Z.	
				10^8 / ml	Kontrolle
10^7	10^8	10^8	10^8	5 min. E.Z.	Enterokokken
10^7	10^7	10^8	10^8	15 min. E.Z.	
10^7	10^7	10^8	10^8	60 min. E.Z.	
				10^8 / ml	Kontrolle
10^5	10^5	10^5	10^5	5 min. E.Z.	Lactobacillen
10^4	10^5	10^5	10^5	15 min. E.Z.	
10^4	10^5	10^5	10^5	60 min. E.Z.	
				10^5 / ml	Kontrolle
10^5	10^5	10^5	10^5	5 min. E.Z.	Hefen
10^5	10^4	10^5	10^5	15 min. E.Z.	
10^5	10^4	10^5	10^5	60 min. E.Z.	
				10^5 / ml	Kontrolle

10^5	10^5	10^5	10^5	5 min. E.Z.	Schimmel- pilze
10^5	10^4	10^5	10^5	15 min. E.Z.	
10^5	10^4	10^5	10^5	60 min. E.Z.	
				10^5 / ml	Kontrolle

Zeichenerklärung:

(KBE)

Kolonienbildende Einheiten/gr oder ml

3. Tannin 1 T Benzyl - alkoho l 100 T	2. Tannin 1 T Benzyl - alkoho l 3 T	1 b Tannin 1 T Benzyl - alkoho l 1 T	1 a Tanni n	Erfindung - Beispiele - 1a 1b	Rezep- tur
10 ³ 10 ³ 10 ³	10 ² 10 ² 10 ²	10 ² 10 ² 10 ³	10 ⁶ 10 ⁶ 10 ⁶	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Ge- samt- keim- zahl
				10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ² 10 ² 10 ²	10 ¹ 10 ¹ 10 ¹	10 ² 10 ¹ 10 ¹	10 ⁶ 10 ⁶ 10 ⁶	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Entero- Bak- terien
				10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ³ 10 ² 10 ³	10 ⁴ 10 ³ 10 ²	10 ³ 10 ² 10 ¹	10 ⁷ 10 ⁶ 10 ⁶	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Entero- Kokken
				10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ² 10 ² 10 ²	10 ¹ 10 ¹ 10 ¹	10 ² 10 ¹ 10 ¹	10 ⁵ 10 ⁴ 10 ⁴	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Lacto- bacille
				10 ⁵ / ml	Kontrolle

40

10^2	10^1	10^1	10^4	5 min. E.Z.	Hefen
10^2	10^1	10^1	10^4	15 min. E.Z.	
10^1	10^1	10^1	10^4	60 min. E.Z.	
				10^5 / ml	Kontrolle
10^1	10^1	10^1	10^4	5 min. E.Z.	Schimmel- pilze
10^2	10^1	10^1	10^4	15 min. E.Z.	
10^1	10^1	10^1	10^4	60 min. E.Z.	
				10^5 / ml	Kontrolle

9.	8.	7.	6.	5.	4.		Re-
Tan-	Tan-	Tan	Tan	Tanni	Tannin 1	Erfindun	zep-
nin	nin	-nin	-nin	n	T	g	tur
100	100	100	3 T	1 T	Benzyl-	-	
0 T	0 T	T	Ben	Benz	alkohol	Beispiel	
Ben	Ben	Ben	zyl-	yl-	1.000 T	e -	
-zyl-	-zyl-	zyl-	alko	alkoh			
alko	alko	al-	hol	ol100			
-hol	-hol	ko-	1 T	00 T			
1 T	1 T	hol					
		1 T					
10^5	10^4	10^4	10^3	10^3	10^3	5 min.	Ge- samt- Keim zahl
10^4	10^5	10^4	10^3	10^3	10^3	E.Z.	
10^4	10^4	10^4	10^3	10^3	10^4	15 min.	
						E.Z.	
						60 min.	
						E.Z.	
						10^8 / ml	Kontrol-

41

10 ⁴	10 ⁴	10 ³	10 ³	10 ³	10 ³	5 min.	Enter
10 ⁴	10 ³	10 ³	10 ²	10 ³	10 ²	E.Z.	o-
10 ³	10 ³	10 ³	10 ²	10 ³	10 ²	15 min.	Bak-
						E.Z.	te-
						60 min.	rien
						E.Z.	
						10 ⁸ / ml	Kon-
							trolle
10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	10 ³	10 ³	10 ⁴	5 min.	Ente-
10 ⁴	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁴	10 ³	10 ³	E.Z.	ro-
10 ⁴	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁴	10 ²	10 ³	15 min.	Kok-
						E.Z.	ken
						60 min.	
						E.Z.	
						10 ⁸ / ml	Kon-
							trolle
10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	10 ³	10 ⁴	10 ³	5 min.	Lacto
10 ⁴	10 ³	10 ⁴	10 ⁴	10 ³	10 ²	E.Z.	-
10 ⁴	10 ³	10 ⁴	10 ³	10 ²	10 ²	15 min.	Bacil-
						E.Z.	le
						60 min.	
						E.Z.	
						10 ⁵ / ml	Kon-
							trolle

10 ³	10 ³	10 ³	10 ⁴	10 ³	10 ²	5 min.	He- fen
10 ³	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ²	10 ¹	E.Z.	
10 ³	10 ²	10 ³	10 ³	10 ²	10 ¹	15 min.	
						E.Z.	
						60 min.	Kon- trolle
						E.Z.	
						10 ⁵ / ml	
10 ³	10 ⁴	10 ³	10 ³	10 ²	10 ¹	5 min.	Schi- mmel- Pilze
10 ⁴	10 ⁴	10 ³	10 ³	10 ²	10 ¹	E.Z.	
10 ⁴	10 ⁴	10 ³	10 ³	10 ¹	10 ¹	15 min.	
						E.Z.	
						60 min.	Kon- trolle
						E.Z.	
						10 ⁵ / ml	

11. Benzylalkohol 1 T Propylenglykol 10 T	10. Benzylalkohol 1 T Propylenglykol 1 T	Erfindung - Beispiele - 1b	Rezeptur
10 ³ 10 ⁴ 10 ⁴	10 ³ 10 ³ 10 ⁴	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Gesamt- keimzahl
		10 ⁸ / ml	Kontrolle

10 ³	10 ³	5 min. E.Z.	Entero- bakterien
10 ⁴	10 ³	15 min. E.Z.	
10 ³	10 ²	60 min. E.Z.	
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ⁴	10 ⁴	5 min. E.Z.	Entero- kokken
10 ⁴	10 ³	15 min. E.Z.	
10 ⁴	10 ³	60 min. E.Z.	
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ⁴	10 ³	5 min. E.Z.	Lacto- bacille
10 ³	10 ³	15 min. E.Z.	
10 ³	10 ³	60 min. E.Z.	
		10 ⁵ / ml	Kontrolle
10 ⁴	10 ³	5 min. E.Z.	Hefen
10 ³	10 ³	15 min. E.Z.	
10 ³	10 ³	60 min. E.Z.	
		10 ⁵ / ml	Kontrolle
10 ³	10 ³	5 min. E.Z.	Schimmel- pilze
10 ³	10 ³	15 min. E.Z.	
10 ³	10 ³	60 min. E.Z.	
		10 ⁵ / ml	Kontrolle

14. Benzyl- alkohol 1 T Propylen - glykol 10.000 T	13.Benz yl- alkohol 1 T Propylen - glykol 1.000 T	12 Benzyl- alkohol 1 T Propylen - glykol 100 T	Erfindung - Beispiele - 1b	Rezeptur
10^5 10^5 10^5	10^5 10^4 10^4	10^4 10^4 10^5	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Gesamt- keimzahl
			10^8 / ml	Kontrolle
10^5 10^5 10^4	10^5 10^4 10^4	10^4 10^4 10^4	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Entero- bakterien
			10^8 / ml	Kontrolle
10^5 10^5 10^5	10^5 10^5 10^5	10^5 10^5 10^5	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Entero- kokken
			10^8 / ml	Kontrolle
10^4 10^4 10^4	10^5 10^4 10^4	10^4 10^4 10^3	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Lacto- bacille
			10^5 / ml	Kontrolle

45

10^4	10^4	10^4	5 min. E.Z.	Hefen
10^4	10^4	10^4	15 min. E.Z.	
10^4	10^4	10^4	60 min. E.Z.	
			10^5 / ml	Kontrolle
10^4	10^4	10^4	5 min. E.Z.	Schimmel- pilze
10^4	10^4	10^4	15 min. E.Z.	
10^4	10^3	10^3	60 min. E.Z.	
			10^5 / ml	Kontrolle

16. Benzyl- alkohol 100 T Glycerin 1 T	15. Benzyl- alkohol 10 T Glycerin 1 T	Erfindung - Beispiele - 1b 1c	Rezeptur
10^5	10^4	5 min. E.Z.	Gesamt- keimzahl
10^5	10^4	15 min. E.Z.	
10^5	10^4	60 min. E.Z.	
		10^8 / ml	Kontrolle
10^5	10^4	5 min. E.Z.	Entero- bakterien
10^4	10^4	15 min. E.Z.	
10^4	10^4	60 min. E.Z.	
		10^8 / ml	Kontrolle
10^5	10^4	5 min. E.Z.	Entero- kokken
10^5	10^4	15 min. E.Z.	
10^4	10^4	60 min. E.Z.	

46

		10^8 / ml	Kontrolle
10^4	10^4	5 min. E.Z.	Lacto- bacille
10^4	10^4	15 min. E.Z.	
10^4	10^3	60 min. E.Z.	
		10^5 / ml	Kontrolle
10^4	10^4	5 min. E.Z.	Hefen
10^4	10^4	15 min. E.Z.	
10^4	10^3	60 min. E.Z.	
		10^5 / ml	Kontrolle
10^4	10^4	5 min. E.Z.	Schimmel - pilze
10^4	10^3	15 min. E.Z.	
10^4	10^3	60 min. E.Z.	
		10^5 / ml	Kontrolle

17. Milch- säure 1 T Tannin 1 T Benzylal- kohol 2 T	18. Anisol 1 T Tannin 1 T Benzylal- kohol 88 T	Erfindung - Beispiele -	Rezeptur
10^2 10^1 10^1	10^3 10^3 10^3	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Gesamt- keimzahl

47

		10^8 / ml	Kontrolle
10^2	10^3	5 min. E.Z.	Entero- bakterien
10^1	10^3	15 min. E.Z.	
10^1	10^2	60 min. E.Z.	
		10^8 / ml	Kontrolle
10^3	10^3	5 min. E.Z.	Entero- kokken
10^3	10^3	15 min. E.Z.	
10^2	10^4	60 min. E.Z.	
		10^8 / ml	Kontrolle
10^1	10^2	5 min. E.Z.	Lacto- bacille
10^1	10^2	15 min. E.Z.	
10^1	10^2	60 min. E.Z.	
		10^5 / ml	Kontrolle
10^1	10^3	5 min. E.Z.	Hefen
10^1	10^2	15 min. E.Z.	
10^1	10^2	60 min. E.Z.	
		10^5 / ml	Kontrolle
10^1	10^2	5 min. E.Z.	Schimmel - pilze
10^1	10^1	15 min. E.Z.	
10^1	10^1	60 min. E.Z.	
		10^5 / ml	Kontrolle

20. Tannin 3 T Benzylalkohol 1 T Glycerin 96 T	19. Tannin 3 T Benzylalkohol 1 T Wasser 96 T	Erfindung - Beispiele - 1e	Rezeptur
10 ³ 10 ³ 10 ²	10 ³ 10 ³ 10 ³	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Gesamt- keimzahl
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ² 10 ² 10 ²	10 ³ 10 ² 10 ²	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Entero- bakterien
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ³ 10 ³ 10 ²	10 ³ 10 ³ 10 ³	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Entero- kokken
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ³ 10 ² 10 ²	10 ³ 10 ³ 10 ³	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Lacto- bacille
		10 ⁵ / ml	Kontrolle
10 ⁴ 10 ³ 10 ³	10 ⁴ 10 ⁴ 10 ³	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Hefen
		10 ⁵ / ml	Kontrolle

WO 98/58540

PCT/EP98/03788

49

10^3	10^3	5 min. E.Z.	Schimmel
10^3	10^3	15 min. E.Z.	-
10^2	10^3	60 min. E.Z.	pilze
		10^5 / ml	Kontrolle

So

Ansprüche

- 5 1. Additiv zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gemisch ist, das
- a) Polyphenol und
 - b) wenigstens einen GRAS-Aroma-Alkohol oder
 - c) Benzylalkohol und
 - 10 d) wenigstens einen weiteren GRAS-Aroma-Alkohol, enthält,
- wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten a) zu b) bzw. c) zu d) jeweils zwischen 1:1 bis 1:10.000 und 10.000:1 bis 1:1, vorzugsweise zwischen 1:1 bis 1:1000 und 1000:1 bis 1:1 liegt.
- 15 2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das die Komponenten a) bis d) im Gemisch mit wenigstens einem weiteren einwertigen oder mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 7 C-Atomen vorliegt.
- 20 3. Additiv nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv wenigstens eine organische Säure und/oder wenigstens eines von deren physiologischen Salzen mit 1 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 10
- 25 C-Atomen enthält.
4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv als Komponente e) - k) Phenole, Acetate, Ester, Terpene, Acetale und/oder ätherische Öle enthält.

- 5 5. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, .
dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv als Komponente l) einen Lösungsvermittler, insbesondere Glycerin, Propylenglycol, Wasser, Speiseöle, Fette enthält.

- 10 6. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 5, .
dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Komponenten a) zu b) sowie c) zu d) zwischen 1:1 bis 1:100 und 100:1 bis 1:1 liegt.

- 15 7. Additiv nach Anspruch 2, .
dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Komponenten a), b), c) und/oder d) zu den weiteren Alkoholen jeweils zwischen 1:1 und 1:10.000 oder 10.000:1 und 1:1, vorzugsweise zwischen 1:1000 bis 1:1 oder 1:1 bis 1:1000 liegt.

- 20 8. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 7, .
dadurch gekennzeichnet, daß Mischungsverhältnis der Komponenten a) oder c) zu den Komponenten b), d), e), f), g), h), i), j), k), l) jeweils zwischen 1:1 bis 1:10.000 und 10.000:1 bis 1:1, vorzugsweise
25 zwischen 1:1 bis 1:1000 und 1000:1 bis 1:1 liegen.

9. Verfahren zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten

52

dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9,

5 dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 1 ppm bis 10 Gew.% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10,

10 dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 0,001 Gew.% bis 0,5 Gew.% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11,

15 dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 0,002 Gew.% bis 0,25 Gew.% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12,

20 dadurch gekennzeichnet, daß vor, nach oder während des Prozesses zur Herstellung, Verarbeitung oder Verpackung der Produkten deren Oberflächen und/oder deren Umgebung, insbesondere die Umgebungsluft und/oder die Oberflächen der unmittelbar oder mittelbar mit den Produkten in Kontakt kommenden Geräte oder sonstige Materialien mit einem oder mehreren Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt
25 werden, die vorzugsweise wenigstens zwei mikrobizid wirkende Aromastoffe enthalten.

14) Verfahren nach Anspruch 13

53

dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßhilfsmittel in Mengen von 0,01 bis 5 g/kg, vorzugsweise 0,05 bis 2g/kg von Nahrungsmittel, bei Einsatz für die Umgebungsluft in Mengen von 0,001 bis 10 g/m³ Luft, und auf den Oberflächen von Geräten in Mengen von 0,000001g bis 0,1g/m³ eingesetzt wird.

15. Verwendung des Additivs nach einem der Ansprüche 7 bis 8 zur Verbesserung der Haltbarkeit und/oder Stabilisierung mikrobiell verderblicher Produkte, insbesondere von Lebensmitteln und Kosmetika.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N31/16 A01N31/04 A23L3/349 A23L3/3472 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N A23L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
✓ X	WO 96 29895 A (SCHÜR J. P.) 3 October 1996 see page 43, line 3 - page 47, last line; claims	1-14
✓ X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 353 (C-457), 18 November 1987 & JP 62 126931 A (T. MASATOSHI), 9 June 1987 see abstract	1
✓ X	GB 790 075 A (I. I. LUBOWE) 5 February 1958 see page 1, line 76 - line 89 see page 1, line 30 - line 54 see page 2, line 9 - line 23	1-3, 5, 6, 9, 14
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Δ" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 1998

Date of mailing of the international search report

20/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Guyon, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03788

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 474 774 A (E. B. WALKER ET AL.) 12 December 1995 ✓ see column 1, line 10 - line 16 see column 1, line 45 - column 2, line 53 ---	1,14
X,P	DE 196 17 278 A (CHRIST H.) 13 November 1997 see the whole document ---	1-14
X	EP 0 103 878 A (LOTTERHOS H. W.) 28 March 1984 see the whole document ---	1-6,12, 14
X	FR 2 228 434 A (L. L. DELPECH) 6 December 1974 see the whole document ---	1
X	GB 172 993 A (R. L. MACKENZIE WALLIS) 12 December 1921 cited in the application see the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03788

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9629895 A	03-10-1996	AU 5275096 A DE 19612340 A EP 0762837 A JP 10501445 T	16-10-1996 07-11-1996 19-03-1997 10-02-1998
GB 790075 A		NONE	
US 5474774 A	12-12-1995	AU 2272695 A BR 9507188 A CA 2186377 A CN 1144485 A EP 0752871 A JP 9510972 T WO 9526197 A	17-10-1995 09-09-1997 05-10-1995 05-03-1997 15-01-1997 04-11-1997 05-10-1995
DE 19617278 A	13-11-1997	NONE	
EP 103878 A	28-03-1984	NONE	
FR 2228434 A	06-12-1974	NONE	
GB 172993 A		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03788

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A01N31/16 A01N31/04 A23L3/349 A23L3/3472 A61K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoffe (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A01N A23L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 29895 A (SCHÜR J. P.) 3. Oktober 1996 siehe Seite 43, Zeile 3 - Seite 47, letzte Zeile; Ansprüche	1-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 353 (C-457), 18. November 1987 & JP 62 126931 A (T. MASATOSHI), 9. Juni 1987 siehe Zusammenfassung	1
X	GB 790 075 A (I. I. LUBOWE) 5. Februar 1958 siehe Seite 1, Zeile 76 - Zeile 89 siehe Seite 1, Zeile 30 - Zeile 54 siehe Seite 2, Zeile 9 - Zeile 23	1-3, 5, 6, 9, 14

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/11/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Guyon, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03788

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 474 774 A (E. B. WALKER ET AL.) 12. Dezember 1995 siehe Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 16 siehe Spalte 1, Zeile 45 - Spalte 2, Zeile 53 ---	1,14
X,P	DE 196 17 278 A (CHRIST H.) 13. November 1997 siehe das ganze Dokument ---	1-14
X	EP 0 103 878 A (LOTTERHOS H. W.) 28. März 1984 siehe das ganze Dokument ---	1-6,12, 14
X	FR 2 228 434 A (L. L. DELPECH) 6. Dezember 1974 siehe das ganze Dokument ---	1
X	GB 172 993 A (R. L. MACKENZIE WALLIS) 12. Dezember 1921 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03788

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9629895 A	03-10-1996	AU 5275096 A DE 19612340 A EP 0762837 A JP 10501445 T	16-10-1996 07-11-1996 19-03-1997 10-02-1998
GB 790075 A		KEINE	
US 5474774 A	12-12-1995	AU 2272695 A BR 9507188 A CA 2186377 A CN 1144485 A EP 0752871 A JP 9510972 T WO 9526197 A	17-10-1995 09-09-1997 05-10-1995 05-03-1997 15-01-1997 04-11-1997 05-10-1995
DE 19617278 A	13-11-1997	KEINE	
EP 103878 A	28-03-1984	KEINE	
FR 2228434 A	06-12-1974	KEINE	
GB 172993 A		KEINE	